

- AN - 1992-428988 [52]
- TI - **Prepn. of olefin polymer with high stereospecificity - by contacting olefin with catalyst based on solid Ziegler-type catalyst, silicon cpd., organo-metallic cpd. and organo-aluminium cpd.**
- DC - A17 E11 E12
- PA - (MITP) MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD
- PN - **JP04325504 A** 19921113 DW1992-52 C08F-010/00 9p *
- AP: 1991JP-0097667 19910426
- JP3115345 B2 20001204 DW2000-65 C08F-004/658 9p
- FD: Previous Publ. JP4325504
- AP: 1991JP-0097667 19910426
- PR - 1991JP-0097667 19910426
- IC - C08F-004/658 C08F-010/00
- AB - JP04325504 A
- Olefin polymer is prep'd. by contacting an olefin with a catalyst system comprising (A) a contact prod. of (A1) a solid catalyst of Ziegler type comprising Ti, Mg and a halogen, (A2) a Si cpd. of formula: $R_1mX_nSi(OR_2)_{4-m-n}$ (where R_1 and R_2 are each a hydrocarbon residue, X is a halogen and $m = 0-3$, $n = 0-3$ and $(m+n) = 0-3$) and (A3) an organo-metallic cpd. of Gp.I - Gp.III metal, (B) an organic Al cpd. of (B1) an organic Al cpd. of formula $R_33-pAl(OR_4)_p$ (where R_3 and R_4 are each (1-20C) hydrocarbon residue and $p = 0-3$) and (B2) an organic Al cpd. of formula $R_53-qAlX_q$ (where R_5 is a (1-20C) hydrocarbon residue, X is a halogen and $q = 0-3$) at at least 150 deg. C.
- (A1) comprises a Mg cpd. (pref. Mg halide, dialkoxy Mg, alkoxy Mg halide, etc.), a Ti cpd. (e.g., $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, etc.) and a halogen source and opt. an electron donor. (A2) is e.g., $(CH_3)Si(OCH_3)_3$, $(i-C_3H_7)_2Si(OC_2H_5)_3$, etc. (A3) is e.g., an organic Li cpd. (e.g., metallic Li, n-butyl Li, etc.), an organic Mg cpd. (e.g., butylethyl Mg, dibutyl Mg, etc.), **an organic Zn cpd. (e.g., diethyl Zn, dibutyl Zn, etc.)** or an organic Al cpd. (e.g., trimethyl Al, triethyl Al, diethyl Al chloride, **methyl aluminoxane**, etc.). (B1) is e.g., $(CH_3)_2Al(OC_2H_5)$, $(C_2H_5)_2Al(OCH_3)$, $(n-C_{10}H_{21})Al(OCH_3)_2$, etc. (B2) is e.g., $(CH_3)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, $(n-C_{10}H_{21})_2AlCl$, $(C_2H_5)_2-AlBr$, etc. The alpha-olefin (pref. propylene, 3-methylbutene-1, pentene-1, 1,4-methylpentene-1, etc.) is polymerised at 150-250 deg. C by solventless liq. phase polymerisation, soln. polymerisation or gas-phase polymerisation.
- **ADVANTAGE** - The catalyst system has high catalytic activity at at least 150 deg. C to provide polyolefin having a high stereospecificity and wide mol. wt. distribution.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-325504

(43) 公開日 平成4年(1992)11月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/00		9053-4 J		
4/658	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-97667

(22) 出願日 平成3年(1991)4月26日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 藤 田 孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造法

(57) 【要約】

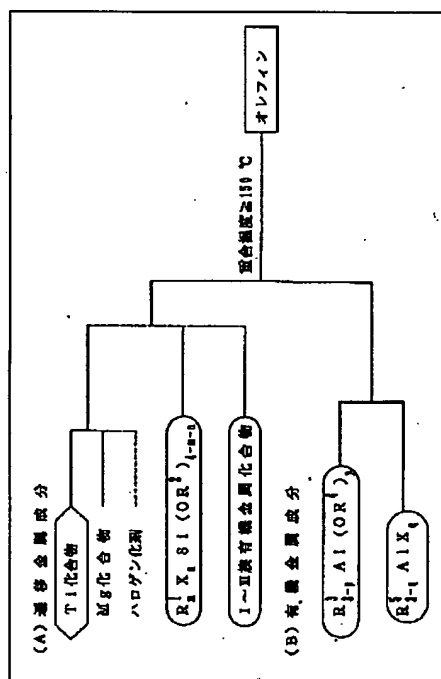
【構成】 下記成分 (A) 及び (B) の組合せからなる触媒に、150℃以上でオレフィンを接触させて重合させることからなるオレフィン重合体の製造法。

(A) ; 下記(i) ~ (iii) の接触生成物、(i) T i、M gおよびハロゲンを含む固体成分、(ii) $R^1 \text{---} X$ 、 $S i (OR^2)_{4-n}$ 、(iii) 第I ~ III 族金属の有機金属化合物、

(B) ; 下記 (B 1) ~ (B 2) の混合物からなる有機 Al 化合物、

(B 1) $R^3 \text{---} Al (OR^4)_3$ 、(B 2) $R^5 \text{---} Al X_n$ 。

【効果】 150℃以上の高温条件下でも、高活性、高立体規則性の分子量分布が広いオレフィン重合体を製造することができる。



【特許請求の範囲】

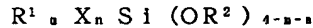
【請求項1】 下記の成分(A)および(B)の組合せからなる触媒に、150℃以上の温度でオレフィンを接触させて重合させることを特徴とする、オレフィン重合体の製造法。

成分(A)

下記の成分(i)、(ii)および(iii)の接触生成物、

成分(i) チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有するチーグラー型触媒用固体成分、

成分(ii) 一般式



(ただし、 R^1 および R^2 は炭化水素残基であり、Xはハロゲンであり、mおよびnはそれぞれ $0 \leq m \leq 3$ および $0 \leq n \leq 3$ であって、しかも $0 \leq m + n \leq 3$ である。) で表わされるケイ素化合物、

成分(iii) 周期律表第I~III族金属の有機金属化合物、

成分(B)

下記の一般式で表わされる成分(B1)および成分(B2)の混合物からなる有機アルミニウム化合物、

成分(B1) 一般式 $R^3 \cdot Al(OR^4)_p$ 。(ただし、 R^3 および R^4 は、それぞれ炭素数1~20程度の炭化水素残基であり、pは $0 < p < 3$ の数である。) で表わされる有機アルミニウム化合物、

成分(B2) 一般式 $R^5 \cdot AlX_q$ 。(ただし、 R^5 は炭素数1~20程度の炭化水素残基であり、Xはハロゲンであり、qは $0 < q < 3$ の数である。) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の背景】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィン重合体の製造法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、オレフィン類、特に炭素数3以上の α -オレフィン、の重合体を製造する場合において、特定の触媒を使用して高立体規則性重合体を150℃以上の温度で製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、チタン、マグネシウムおよびハロゲン(および必要に応じて電子供与体)を含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物(および必要に応じて電子供与体)から成る触媒を使用して、高立体規則性重合体を製造できることが知られている。しかしながら、従来の触媒系は、重合温度が90℃以下、好ましくは80℃以下、の場合において、触媒としての性能を発現することが多くて、例えば、150℃以上の高温において高立体規則性重合体を良好に製造できる触媒は、本発明者らの知る限りでは提案されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の点に解決を与えることを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 【発明の概要】

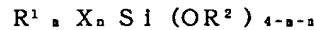
<要旨> 本発明によるオレフィン重合体の製造法は、下記の成分(A)および成分(B)の組合せからなる触媒に、150℃以上の温度でオレフィンを接触させて重合させること、を特徴とするものである。

成分(A)

下記の成分(i)、(ii)および(iii)の触媒生成物、

成分(i) チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有するチーグラー型触媒用固体成分、

成分(ii) 一般式



(ただし、 R^1 および R^2 は炭化水素残基であり、Xはハロゲンであり、mおよびnはそれぞれ $0 \leq m \leq 3$ および $0 \leq n \leq 3$ であって、しかも $0 \leq m + n \leq 3$ である。) で表わされるケイ素化合物、

成分(iii) 周期律表第I~III族金属の有機金属化合物、

成分(B)

下記の一般式で表わされる成分(B1)および成分(B2)の混合物からなる有機アルミニウム化合物、

成分(B1) 一般式 $R^3 \cdot Al(OR^4)_p$ 。(ただし、 R^3 および R^4 は、それぞれ炭素数1~20程度の炭化水素残基であり、pは $0 < p < 3$ の数である。) で表わされる有機アルミニウム化合物、

成分(B2) 一般式 $R^5 \cdot AlX_q$ 。(ただし、 R^5 は炭素数1~20程度の炭化水素残基であり、Xはハロゲンであり、qは $0 < q < 3$ の数である。) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0005】 <効果> 本発明では、従来の触媒では高立体規則性重合体を製造することが不可能であった150℃以上の高温条件下において、80℃以下の低温重合と同等レベルの高活性でしかも高立体規則性のオレフィン重合体を製造することが可能である。また、本発明によって得られる重合体は、従来のいわゆる80℃以下の低温重合において得られる重合体に比べて分子量分布が広いという特色を有する。

【0006】 【発明の具体的説明】

〔1〕 触 媒

本発明の触媒は、特定の成分(A)および成分(B)の組合せからなるものである。ここで「組合せからなる」ということは、成分が挙示のもの(すなわち、AおよびB)のみであるということの意味するものではなく、合目的な他の成分の共存を排除しない。

【0007】 <成分(A)> 本発明の触媒の成分(A)は、下記の成分(i)ないし成分(iii)を接触させて得られる固体触媒成分である。ここで、「接触させて得られる」ということは対象が挙示のもの(すなわち(i)~(iii))のみであるということの意味するものではなく、合目的な他の成分の共存を排除しない。

【0008】成分(i)

成分(i)は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有するチーグラー型触媒用固体成分である。ここで「必須成分として含有する」ということは、挙示の三成分の外に合目的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものと存在してもよいこと、を示すものである。チタン、マグネシウムおよびハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-32605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号各公報等に記載のものが使用される。

【0009】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等があげられる。これらのうちで好ましいものはマグネシウムハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライドである。

【0010】また、チタン源となるチタン化合物は、一般式 $Ti(OR^6)_4$ 、 X_r (ここで R^6 は炭化水素残基であり、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、rは $0 \leq r \leq 4$ の数を示す。) で表わされる化合物があげられる。具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)Cl_3$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-C_6H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_5H_{11})Cl_3$ 、 $Ti(OC_6H_{13})$

Cl_3 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-nC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-nC_8H_{17})_4$ 、 $Ti[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_4$ などが挙げられる。

【0011】また、 TiX'_4 (ここでは X' はハロゲンを示す) に後述する電子供与体を反応させた分子化合物を用いることもできる。具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ 等があげられる。

【0012】これらのチタン化合物の中でも好ましいものは、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)Cl_3$ 等である。

【0013】ハロゲン源としては、上述のマグネシウム及び(又は)チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、アルミニウムのハロゲン化合物やケイ素のハロゲン化合物、リンのハロゲン化合物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。

【0014】触媒成分中に含まれるハロゲンはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素又はこれらの混合物であってよく、特に塩素が好ましい。

【0015】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他に $SiCl_4$ 、 CH_3SiCl_3 等のケイ素化合物、メチルヒドロジェンポリシロキサン等のポリマーケイ素化合物、 $Al(OiC_3H_7)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(OCH_3)_2Cl$ 等のアルミニウム化合物及び $B(OCH_3)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_6H_5)_3$ 等のホウ素化合物等の他成分の使用も可能であり、これらがケイ素、アルミニウム及びホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差支えない。

【0016】更に、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。

【0017】この固体成分の製造に利用できる電子供与体(内部ドナー)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを例示することができる。

【0018】より具体的には、(イ)メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、(ロ)フェノール、クレゾール、

キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、(ニ)アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、(ホ)ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、酢酸セルソルブ、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セルソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、(ヘ)ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシランなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、(ト)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類、(リ)酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、(ヌ)メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル)アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、などを挙げることができる。これら電子供与体は、二種以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステルおよび有機酸ハライドであり、特に好ましいのは酢酸セルソルブ、フタル酸エステルおよびフタル酸ハライドである。

【0019】上記各成分の使用量は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。

【0020】チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-4} \sim 1$ 000の範囲内がよく、好ましくは0.01~10の範

囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-2} \sim 1000$ 、好ましくは0.1~100、の範囲内である。

【0021】ケイ素、アルミニウムおよびホウ素化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 100$ 、好ましくは0.01~1、の範囲内である。

【0022】電子供与性化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 10$ 、好ましくは0.01~5、の範囲内である。

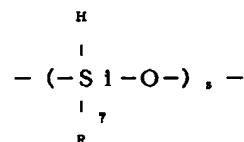
【0023】成分(i)を製造するための固体成分は、上述のチタン源、マグネシウム源およびハロゲン源、更には必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下の様な製造法により製造される。

(イ) ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体とチタン含有化合物とを接触させる方法。

(ロ) アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物を接触させる方法。

(ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および(または)ケイ素のハロゲン化合物を接触させる方法。

【0024】このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。



(ここで、R'は炭素数1~10程度の炭化水素残基、sはこのポリマーケイ素化合物の粘度が1~100センチストークス程度となるような重合度を示す)

【0025】これらのうちでは、メチルヒドロジェンポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサンなどが好ましい。

(ニ) マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシドおよび電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物を接触させる方法。

(ホ) グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要なに応じて電子供与体とチタン化合物を接触させる方法。

(ヘ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および(または)チタン化合物を電子供与体の存在もしくは不存在下に接触させる方法。

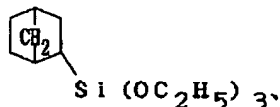
【0026】成分(ii)

成分(A)を製造するために使用する成分(ii)は、一般式 $R^1 \cdot X_n Si(OR^2)_{4-n}$ (ただし、 R^1 および R^2 は炭化水素残基であり、Xはハロゲンであり、m および n はそれぞれ $0 \leq m \leq 3$ および $0 \leq n \leq 3$ であって、しかも $0 \leq m+n \leq 3$ である) で表わされるケイ素化合物である。 R^1 および R^2 は、それぞれ1~20程度、好ましくは1~10、の炭化水素残基であることが好ましい。Xは、塩素が少なくとも経済性からいって好ましい。

【0027】具体例としては、 $(CH_3)_3 Si(OCH_3)_3$ 、 $(iC_3H_7)_2 Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(iC_3H_7) Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(C_2H_5)_2 Si(OCH_3)_2$ 、 $(iC_4H_9)_2 Si(OCH_3)_2$ 、 $(n-C_6H_{11}) Si(OCH_3)_3$ 、 $(C_6H_{11})_2 Si(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5) Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(C_6H_{11})(CH_3) Si(OCH_3)_2$ 、 $(n-C_{10}H_{21}) Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(C_6H_5)_2 Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_2=CH) Si(OC_2H_5)_3$ 、 $Cl(CH_2)_3 Si(OCH_3)_3$ 、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_3 Cl$ 、 $(C_2H_5)_2 Si(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_{17}H_{35}) Si(OC_2H_5)_3$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $(C_6H_5) Si(OCH_3)_3$ 、 $Si(OCH_3)_2 Cl_2$ 、 $(C_6H_5)_2 Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_5)(CH_3) Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_5) Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(C_6H_5)_2 Si(OC_2H_5)_2$ 、 $N(C_2H_5)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(C_6H_5)(CH_3) Si(OC_2H_5)_2$ 、 $(n-C_3H_7) Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(CH_3) Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(C_6H_5)(CH_2) Si(OC_2H_5)_3$ 、

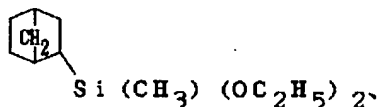
【0028】

【化1】



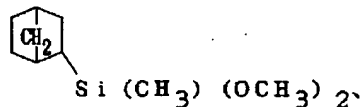
【0029】

【化2】



【0030】

【化3】



【0031】

【化4】



$(CH_3)_3 CSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3 CSi(HC(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3 CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_3 CSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)(C_2H_5)CH-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $((CH_3)_2CHCH_2)Si(OCH_3)_2$ 、 $C_2H_5C(CH_3)_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $C_2H_5C(CH_3)_2Si(CH_3)(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3 CSi(OC_2H_5)_3$ 、 $(C_2H_5)_3 CSi(OC_2H_5)_3$ 、 $(CH_3)(C_2H_5)CHSi(OC_2H_5)_3$ 等があげられる。これらの中で好ましいのは、 R^1 の α 位の炭素が2級又は3級で炭素数3~20の分岐鎖状炭化水素残基を有するケイ素化合物である。

【0032】成分(iii)

チーグラ型触媒用固体触媒成分を構成すべき成分(ii)は、周期律表第I~III族金属の有機金属化合物である。

【0033】有機金属化合物であるからこの化合物は少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1~10程度、好ましくは1~6程度、のヒドロカルビル基が代表的である。

【0034】この化合物中の金属としては、リチウム、マグネシウム、アルミニウムおよび亜鉛、特にアルミニウム、が代表的である。

【0035】原子価の少なくとも一つを有機基で充足されている有機金属化合物の金属の残りの原子価(もしそれがあれば)は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基(ヒドロカルビル基は、炭素数1~10程度、好ましくは1~6程度)、あるいは酸素原子を介した当該金属(具体的には、メチルアルモキシンの場合の $-O-Al(CH_3)-$)、その他で充足される。

【0036】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ)メチルリチウム、n-ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロリド、第三ブチルマグネシウムブロミド等の有機マグネシウム

化合物、(ハ) ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ) トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミノキサン等の有機アルミニウム化合物があげられる。このうちでは、特に有機アルミニウム化合物および有機亜鉛化合物が好ましい。有機アルミニウム化合物のさらなる具体例は、成分(B)として後記する有機アルミニウム化合物の例示の中に見出すことができる。

【0037】 固体触媒成分(A)の調製

成分(i)～(iii)の接触方法および使用量は、本発明の効果が認められる限り任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。

【0038】 成分(i)と成分(ii)の量比は、成分(i)を構成するチタン成分に対する成分(ii)のケイ素の原子比(ケイ素/チタン)で0.01～1000、好ましくは0.1～100、の範囲である。成分(iii)の成分(i)に対する量比は、有機金属化合物の金属原子比(金属/チタン)で0.01～100、好ましくは0.1～30、の範囲である。

【0039】 成分(i)～(iii)の接触順序および接触回数は、特に制限はないが、例えば次のような方法があげられる。

(イ) 成分(i)→成分(ii)→成分(iii)

(ロ) 成分(i)→成分(iii)→成分(ii)

(ハ) 成分(i)→{成分(ii)+成分(iii)}→{成分(ii)+成分(iii)}

(ニ) {成分(ii)+成分(iii)}→成分(i)

(ホ) 成分(i)、(ii)および(iii)を同時に接触させる方法

(ヘ) (イ)～(ニ)の方法において、各工程の間に洗浄工程を行なう方法

【0040】 接触温度は、-50～200℃程度、好ましくは0～100℃程度、である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉砕機などによる機械的な方法、不活性稀釈剤の存在下に、攪拌により接触させる方法などがあげられる。このとき使用する不活性稀釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等があげられる。なお、これらの接触に際しては、本発明の効果を損なわない限りにおいて、成分(i)～(iii)以外のその他の成分、たとえばメチルヒドロジェンポリシロキサン、ホウ酸エチル、アルミニウムトリイソプロポキシド、三塩化アルミニウム、四塩化ケイ素、一般式 $T_i(OR^s)_{4-i}$ 、 X_t (ただし、 $0 \leq t \leq 4$ 、 R^s は炭化水素残基、 X はハロゲンを表わす)で表わされるチタン化合物、三価のチタン化合物、六塩化タングステン、

五塩化モリブデン等を添加することも可能である。

【0041】 <成分(B)>成分(B)は、下記の成分(B1)および成分(B2)の混合物からなる有機アルミニウム化合物である。

【0042】 成分(B1)は、一般式 $R^3_{3-p}Al(OR^4)_p$ 。(ただし、 R^3 および R^4 は、それぞれ炭素数1～20程度、好ましくは1～10、の炭化水素残基であり、 p は $0 < p < 3$ の数である。)で表わされる有機アルミニウム化合物である。

【0043】 具体例としては、 $(CH_3)_2Al(OC_2H_5)$ 、 $(C_2H_5)_2Al(OCH_3)$ 、 $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ 、 $(iC_3H_7)_2Al(OC_2H_5)$ 、 $(nC_3H_7)_2Al(OCH_3)$ 、 $(nC_4H_9)_2Al(OC_2H_5)$ 、 $(nC_6H_{13})_2Al(OC_4H_9)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Al(OC_2H_5)$ 、 $(n-C_{10}H_{21})_2Al(OC_2H_5)$ 、 $(C_2H_5)Al(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)Al(OC_2H_5)_2$ 、 $(iC_3H_7)Al(OC_4H_9)_2$ 、 $(nC_4H_9)Al(OC_6H_5)_2$ 、 $(nC_6H_{13})Al(OC_6H_{13})_2$ および $(n-C_{10}H_{21})Al(OCH_3)_2$ 等がある。

【0044】 成分(B2)は、一般式 $R^5_{3-q}AlX_q$ 。(ただし、 R^5 は炭素数1～20程度、好ましくは1～15、の炭化水素残基であり、 X はハロゲンであり、 q は $0 < q < 3$ の数である。)で表わされる有機アルミニウム化合物である。

【0045】 具体例としては、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl$ 、 $(C_2H_5)AlCl_2$ 、 $(nC_3H_7)_2AlCl$ 、 $(iC_3H_7)_2AlCl$ 、 $(nC_4H_9)_2AlCl$ 、 $(iC_4H_9)AlCl_2$ 、 $(nC_6H_{13})_2AlCl$ 、 $(nC_8H_{17})_2AlCl$ 、 $(nC_{10}H_{21})_2AlCl$ および $(C_2H_5)_2AlBr$ 等がある。

【0046】 成分(B1)と成分(B2)の使用量は、成分(B1)に対する成分(B2)のモル比で0.01～100の範囲内でよく、好ましくは0.1～10の範囲内である。

【0047】 また、成分(B)の使用量は、成分(A)のチタン成分に対するモル比(Al/Ti)で0.01～10、000、好ましくは、0.1～1、000、更に好ましくは0.5～100の範囲内である。

【0048】 [II] オレフィンの重合

本発明によるオレフィンの重合法は、前記した触媒に、150℃以上の温度でオレフィンを接触させて重合させることからなるものである。

【0049】 重合温度の上限は、300℃程度であり、特に好ましい重合温度は150～250℃である。

【0050】 オレフィンの重合は、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、溶液重合または気相重合に従って行なうことができる。重合溶媒を使用するときの溶媒

としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、オクタン、デカン、パラフィン、白灯油等の不活性溶媒が使用可能である。

【0051】重合圧力には特に制限はないが、通常は1～1000Kg/cm² G程度である。

【0052】重合は連続重合、回分式重合のいずれの方法でも実施することができる。また、重合に際しては、分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。

【0053】本発明で重合する α -オレフィン、一般式 $R-CH=CH_2$ （ここでRは炭素数1～10の炭化水素残基であり、分枝基を有してもよい。）で表わされる炭素数3以上の α -オレフィンであって、具体的には、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、3-メチル-ブテン-1、4-メチルペンテン-1などである。これらの中でも好ましくは、プロピレン、3-メチル-ブテン-1、4-メチルペンテン-1であり、殊にプロピレンが好ましい。

【0054】これらの α -オレフィンは、単独であるいは二種以上組合せて使用することができる。

【0055】

【実施例】実施例1

〔成分(A)の製造〕十分に窒素置換したフラスコに脱水および脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-n-C₄H₉)₄を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20センチストークスのもの）を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄して、固体成分とした。

【0056】ついで、十分に窒素置換したフラスコに上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。ついでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄ 0.8モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。

【0057】十分に窒素置換したフラスコに十分に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、次いで上記で得た固体成分を5グラム導入し、次いで成分(ii)のケイ素化合物として(CH₃)₃CSi(CH₃)(OCH₃)₂を1.2ミリリットル導入し、さらに成分(iii)のトリエチルアルミニウム3.0グラムをそれぞれ導入して、30℃で2時間接触させた。次いで、任意成分としてSiCl₄を5.8ミリリットル、上記の成分(ii)を1.6ミリリットルおよび上記の成分(iii)をトリエチルアルミニウム3.0グラムをそれぞれ導入して、30℃で2時間接触させた。接触終了後、これをn-ヘプタンで十分に洗浄して、成分(A)とした。一部

分をとり出してチタン含量を調べたところ、3.87重量パーセントであった。

【0058】〔プロピレンの重合〕攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレープに、十分に脱水および脱酸素したn-パラフィンを500ミリリットル、成分(B)の成分(B1)としてAl(C₂H₅)₂(OC₂H₅)を50ミリグラム、成分(B2)としてAl(C₂H₅)₂Clを50ミリグラムをそれぞれ導入し、さらに成分(A)を100ミリグラム導入し、プロピレンの圧力は重合圧力9Kg/cm² G、重合温度170℃、重合時間2時間の条件で重合した。重合終了後、得られたポリマー溶液をエタノールにより処理し、ポリマーとn-パラフィンと分離し、乾燥してポリマーを得た。その結果、81.6グラムのポリマーが得られた。このポリマーの20℃のキシレンに溶解する部分（以下CXS）を調べたところ、2.46重量%であった。また、生成ポリマーの分子量分布を調べたところ、GPCによるQ値で8.9であった。

【0059】〔成分(A)の製造〕十分に窒素置換したフラスコに脱水および脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-n-C₄H₉)₄を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20センチストークスのもの）を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

【0060】ついで十分に窒素置換したフラスコに上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。ついでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄ 0.4モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにフタル酸クロライド0.024モルを混合して、70℃、30分間でフラスコに導入し、90℃で1時間反応させた。

【0061】反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでSiCl₄ 20ミリリットルを導入して80℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄した。このもののチタン含量は、1.21重量パーセントであった。

【0062】十分に窒素置換したフラスコに十分に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、次いで上記で得た成分(i)を5グラム導入し、次いで成分(ii)のケイ素化合物として(CH₃)₃CSi(CH₃)(OCH₃)₂を4.8ミリリットル導入し、次いで任意成分としてWCl₆を0.5グラム、更に成分(iii)のトリエチルアルミニウム4.5グラムをそれぞれ導入し、

30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、成分(A)とした。なお、成分(A)中のチタン含量は、1.11重量%であった。

【0063】〔プロピレンの重合〕実施例1の重合条件において、成分(B)の成分(B1)として $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ を25ミリグラム、成分(B2)として $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ を30ミリグラムをそれぞれ導入し、上記で合成した成分(A)を100ミリグラム導入した以外は、全く同様に重合を行なった。その結果、106.7グラムのポリマーが得られ、CXS=1.98重量%、Q値=9.0であった。

【0064】実施例3～6

〔成分(A)の製造〕実施例1の成分(A)の製造において、成分(ii)のケイ素化合物および成分(iii)の有機金属化合物をそれぞれ表1に示すように変更した以外は、全く同様に製造を行なった。表1は、その結果を示すものである。

〔プロピレンの重合〕実施例1と全く同様にプロピレンの重合を行なった。表2は、その結果を示すものである。

【0065】実施例7～9

実施例2の重合条件において、成分(B)として、表2に示す成分(B1)および(B2)を使用した以外は、*

表 1

	成分(ii)	成分(iii)	ポリマー 収量(g)	CXS (重量%)	Q 値
実施例3	$(\text{tC}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.6ml+1.6ml)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (3.2g+3.2g)	76.5	1.94	8.8
実施例4	$(\text{H})_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ (1.8ml+2.4ml)	$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ (4.0g+4.5g)	63.2	2.58	9.0
実施例5	$(\text{H})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (1.8ml+2.6ml)	$\text{Al}(\text{tC}_4\text{H}_9)_3$ (3.5g+4.0g)	68.4	2.62	8.5
実施例6	$(\text{C})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (2.0ml+2.6ml)	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (3.2g+3.8g)	36.2	2.94	8.1

() : それぞれの添加量

【0070】

【表2】

*全く同様に重合を行なった。表2は、その結果を示すものである。

【0066】実施例10

実施例7の重合条件において、成分(B)の成分(B1)として、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ を10ミリグラム、成分(B2)として、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ を15ミリグラムをそれぞれ添加し、重合温度を200℃に変更した以外は、全く同様に重合を行なった。その結果、33.7グラムのポリマーが得られ、CXS=1.83重量%、Q値=8.8であった。

【0067】比較例1

実施例8の重合条件において、成分(B)として、成分(B1)の $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{OCH}_3)_2$ のみを使用した以外は、全く同様にプロピレンの重合を行なった。ポリマーの生成は、認められなかった。

【0068】比較例2

実施例6の重合条件において、成分(B)として成分(B2)の $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ のみを使用した以外は、全く同様にプロピレンの重合を行なった。ポリマーの生成は、認められなかった。

【0069】

【表1】

表 2

	成 分 (B)		ポリマー 収量 (g)	C X S (重量%)	Q 値
	成分 (B1)	成分 (B2)			
実施例7	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (50mg)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ (50mg)	73.6	1.81	9.9
実施例8	$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2(\text{OCH}_3)_2$ (75mg)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (50mg)	61.4	2.10	9.6
実施例9	$\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{15})_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$ (90mg)	$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ (75mg)	91.7	2.21	9.8

() : それぞれの添加量

【0071】

【発明の効果】本発明では、150℃以上の高温条件
下でも高活性でしかも高い立体規則性を有し、分子量分
布が広いオレフィン重合体を製造することが可能である
ことは、「課題を解決するための手段」の項において前 20

記したところである。

【図面の簡単な説明】

【図1】チーグラー触媒に関する本発明の技術内容の理
解を助けるためのフローチャート図。

【図1】

